

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PRO
10/073907
02/14/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-050096

出 願 人

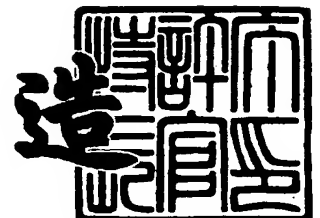
Applicant(s):

日東電工株式会社

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091199

【書類名】 特許願

【整理番号】 P01ND008

【提出日】 平成13年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29B 13/08

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 片山 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 堀池 美華

【特許出願人】

 【識別番号】 000003964

 【氏名又は名称】 日東電工株式会社

 【代表者】 山本 英樹

【代理人】

 【識別番号】 100101362

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 後藤 幸久

 【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 053718

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802369

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチック構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーの照射により、構造が変化した構造変化部を有するプラスチック構造体。

【請求項 2】 パルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーの照射エネルギーが、500 mW 以下である請求項 1 記載のプラスチック構造体。

【請求項 3】 構造変化部をプラスチック構造体の内部に有している請求項 1 又は 2 記載のプラスチック構造体。

【請求項 4】 構造変化部が、レーザーの照射方向と平行又は垂直な方向に沿って延びている請求項 1 ～ 3 の何れかの項に記載のプラスチック構造体。

【請求項 5】 構造変化部における長手方向に対する垂直な面の断面の形状が、略円形又は略四角形である請求項 4 記載のプラスチック構造体。

【請求項 6】 構造変化部における構造の変化が、架橋反応、相分離、又は分解反応による構造の変化である請求項 1 ～ 5 の何れかの項に記載のプラスチック構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチック構造体に関し、更に詳細には、内部の任意の部位が部分的に変化している構造変化部を有する、高機能・高性能のプラスチック構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、プラスチック構造体（部品）の表面や内部を高機能化する要求が高まってきている。このような高機能化の要求に対して、プラスチック構造体自身をポリマーアロイ化又は複合化する材料面での技術対応と、要求に合わせて機能部位を組み込んだり、構造の制御を行ったりする加工面での技術対応との 2 つの面での取り組みが行われている。例えば、プラスチック構造体の内部（バルク）の高

機能化・高性能化では、電気や光の伝導性、光の透過性又は遮断性、水分やガスの透過性又は遮断性、熱・光・応力等の外部刺激に対する応答性又は記憶性などの様々な特性の要求に対応して、材料・加工面の両面から種々の技術的な取り組みがなされている。具体的には、プラスチック構造体の内部に、元のプラスチック内部の構造と異なった構造部位を形成する方法（技術）として、熱を加えることにより相分離（組成変化）、再結晶化（密度や結晶化度の変化）や熱反応を生じさせる方法、圧力や応力を加えることにより分子配向（配向度、光学的・機械的異方性）を促進したり電氣的・光学的変化を促進したりする方法、光を照射することにより光反応（電氣的化学結合反応）・光架橋（架橋や硬化）・光分解（結合の開裂）などを生じさせる方法が検討されてきている。このような方法（技術）の中で、熱や圧力などは、プラスチック構造体全体に作用させる場合が多く、プラスチック構造体内部における任意の場所（部位）に限定して作用させ、元のプラスチック構造体内部と異なる構造を有する内部に形成するのは不向きである。一方、光は、本質的に、プラスチック構造体内部の任意の場所への作用させることに適した手段であり、より微細な構造制御による高機能化・高性能化の技術のトレンドに貢献できる可能性がある。

【 0 0 0 3 】

一方、レーザー光源に対する技術進歩は著しく、特に、パルスレーザーでは、ナノ秒（ 10^{-9} 秒）のオーダーのパルス幅から、ピコ秒（ 10^{-12} 秒）のオーダーのパルス幅へと超短パルス化が進んでおり、更に最近では、チタン・サファイア結晶などをレーザー媒質とするフェムト秒（ 10^{-15} 秒）のオーダーのパルス幅を有するパルスレーザーなども開発されてきている。パルス幅が 10^{-12} 秒以下である（例えば、パルス幅がフェムト秒のオーダーである）超短パルスレーザー又はそのシステムは、通常のレーザーが持つ、指向性、空間的・時間的なコヒーレントなどの特徴を有するとともに、パルス幅が極めて狭いことから、同じ平均出力であっても、単位時間・単位空間当たりの電場強度が極めて高いという特徴を有している。そのため、この高い電場強度を利用して、超短パルスレーザーを物質中に照射して新たな構造（誘起構造）を形成させる試みが、無機ガラス材料を主な対象物として行われてきている。

【0004】

また、高分子材料であるアモルファス・プラスチック等は、無機ガラス材料と比較して、ガラス転移温度が低い。これは、無機ガラス材料が共有結合で三次元的に結合してアモルファス構造が形成されているのに対して、高分子材料は、一次元的に共有結合で繋がった高分子鎖が三次元的に絡み合っアモルファス構造が形成されていることを反映した結果である。従って、無機ガラス材料に対しては、大きな照射エネルギーで照射しないと、誘起構造が形成されないが、高分子材料では、高いエネルギーの照射は材料の劣化を引き起こす虞があるので、高いエネルギーの照射は回避する必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、高分子材料は、熱伝導性が低いという特徴を有している。従って、高分子材料は熱伝導性が低いので、蓄熱し易い傾向がある。すなわち、高分子材料は熱運動が無機ガラス材料に比べて容易に起こり、運動や反応に必要な熱量が少なく済むので、無機ガラス材料に比べて、比較的低い照射エネルギーでも誘起構造が形成される可能性がある。しかし、高分子材料であるプラスチック構造体に関して、パルス幅が 10^{-12} 秒以下である（例えば、パルス幅がフェムト秒のオーダーである）超短パルスレーザーの照射による誘起構造形成の検討は、現在まで、無機ガラス材料ほどには行われていなかった。

【0006】

従って、本発明の目的は、パルス幅が 10^{-12} 秒以下である超短パルスレーザーの照射により、構造が変化した部位を有するプラスチック構造体を提供することにある。

本発明の他の目的は、パルス幅が 10^{-12} 秒以下である超短パルスレーザーの照射により、該照射のエネルギーが低くても、プラスチック構造体の内部における任意の部位の構造が変化したプラスチック構造体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討した結果、パルス幅が10

10^{-12} 秒以下である超短パルスレーザーを、プラスチック構造体の内部の部位に焦点を合わせて照射すると、プラスチック構造体の内部において、前記パルスレーザーにより照射された部位及びその周辺部の構造が変化することを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明は、パルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーの照射により、構造が変化した構造変化部を有するプラスチック構造体を提供する。

【0009】

本発明では、パルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーの照射エネルギーが、500mW以下であることが好適である。

【0010】

本発明のプラスチック構造体としては、構造変化部をプラスチック構造体の内部に有していることが好ましい。前記構造変化部としては、レーザーの照射方向と平行又は垂直な方向に沿って延びていてもよい。また、構造変化部における長手方向に対する垂直な面の断面の形状としては、略円形又は略四角形であることが好ましい。

【0011】

本発明では、前記構造変化部における構造の変化は、架橋反応、相分離、又は分解反応による構造の変化であってもよい。

【0012】

【発明の実施の態様】

以下に、本発明を必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、同一の部材については、同一の符号を付している場合がある。

【0013】

図1は本発明のプラスチック構造体の一例を示す概略図である。図1において、1はプラスチック構造体、2は構造変化部、3は構造未変化部である。4はパルス幅が 10^{-12} 秒以下である超短パルスレーザー（単に「レーザー」と称する場合がある）、Lはレーザー4の照射方向であり、5はレンズである。プラスチック構造体1において、構造変化部2は、レーザー4の照射による影響を受けて

構造が変化した部位である。また、構造未変化部 3 は、レーザー 4 の照射による影響を受けておらず、構造が変化していない部位であり、元の構造を保持している。すなわち、構造未変化部 3 は、元の状態又は形態を保持している。

【0014】

レーザー 4 は、プラスチック構造体 1 に向けて、照射方向 L の向きで、すなわち Z 軸と平行な方向で、照射している。なお、レーザー 4 はレンズ 5 を用いることにより焦点を絞って合わせることができる。また、プラスチック構造体 1 は略四面体であり、その上面は X-Y 平面と平行な面となっており、プラスチック構造体 1 の上面は、Z 軸と垂直となっている。

【0015】

6 a はレーザー 4 の照射をし始めたときの焦点を合わせた最初の位置又はその中心位置（「照射開始位置」と称する場合がある）、6 b はレーザー 4 の照射を終えたときの焦点を合わせた最終の位置又はその中心位置（「照射終了位置」と称する場合がある）であり、6 c はレーザー 4 の照射の焦点又はその中心位置（単に「焦点位置」と称する場合がある）が照射開始位置 6 a から照射終了位置 6 b に移動する移動方向である。6 はレーザー 4 の照射の焦点位置又は焦点の中心位置が移動した軌跡（「焦点位置軌跡」と称する場合がある）である。すなわち、図 1 では、レーザー 4 の焦点位置を、照射開始位置 6 a から照射終了位置 6 b にかけて、焦点位置の移動方向 6 c の方向で、連続的に直線的に移動させており、該移動した焦点位置の軌跡が焦点位置軌跡 6 である。該焦点位置軌跡 6 において、焦点位置が移動した方向 6 c は、レーザー 4 の照射方向 L と平行な方向（図 1 では、Z 軸と平行な方向）であって、照射方向 L とは同一の方向である。

【0016】

具体的には、プラスチック構造体 1 にレーザー 4 が照射方向 L の方向で照射されて、前記レーザー 4 の焦点位置軌跡 6 上の各焦点位置及びその周辺部において、プラスチック構造体の構造に変化が生じる。このとき、レーザー 4 の照射に際して、その焦点の位置を連続的に移動させているので、プラスチック構造体の構造が変化している部位も焦点位置の移動に応じて連続的に移動して、移動方向に延びて変化した部位（「変化部位」と称する場合がある）からなる構造変化部 2

が形成されている。図1に示すように、レーザー4の焦点位置を、移動方向6cの方向に、照射開始位置6aから照射終了位置6bに移動させた場合、移動方向6cの方向に沿って形成された構造変化部2を形成することができる。従って、構造変化部2の長手方向は、移動方向6cの方向である。

【0017】

図2は、本発明のプラスチック構造体の他の例を示す概略図である。図2において、11はプラスチック構造体、21は構造変化部、31は構造未変化部である。また、61aは照射開始位置、61bは照射終了位置、61cは焦点位置が照射開始位置61aから照射終了位置61bに移動する移動方向であり、61は焦点位置軌跡である。なお、4、L及び5は、図1と同様である。

【0018】

図2では、レーザー4の焦点位置を、移動方向61cの方向（レーザー4の照射方向Lと垂直な方向）に、照射開始位置61aから照射終了位置61bに移動させた場合であり、焦点位置軌跡61の方向は、レーザー4の照射方向Lと垂直な方向（図2では、X軸と平行な方向）となっている。具体的には、レーザー4の焦点位置を、プラスチック構造体1の上面から一定の深さに保持して、レーザー4の照射方向Lとは垂直な方向である移動方向61cの方向に、照射開始位置61aから照射終了位置61bに移動させている。従って、構造変化部21は、移動方向61cの方向、すなわち、レーザー4の照射方向Lに対して垂直な方向（X軸と平行な方向）に沿って形成されている。従って、構造変化部21の長手方向は、移動方向61cの方向である。

【0019】

なお、構造未変化部位31は、レーザー4の照射による影響を受けておらず、構造が変化していない部位（元の状態又は形態を保持している部位）である。

【0020】

このように、本発明では、レーザー4の焦点の位置を、レーザー4の照射方向Lに対して、平行な方向や垂直な方向などに移動させることができる。このように焦点の位置を移動させることにより、焦点位置の移動方向に連続的に構造が変化して形成された構造変化部2（又は21）を形成させることができる。レーザ

ー４の焦点位置の移動方向（「焦点移動方向」と称する場合がある）は、特に制限されず、如何なる方向であってもよい。例えば、レーザー４の照射方向に対して、平行な方向（レーザー４の照射方向と同一の方向又は反対の方向）、垂直な方向、斜めの方向などが挙げられる。特に本発明では、レーザー４の焦点位置は、何れかの方向のみに直線的に移動させることもでき、種々の方向に曲線的に移動させることもできる。また本発明では、レーザー４の焦点位置は、連続的又は間欠的に移動させることもできる。

【0021】

このように、焦点位置を移動させながらレーザー４を照射することにより、種々の形状の構造変化部を形成することができる。レーザー４の焦点位置を移動させる速度（移動速度）は、特に制限されず、プラスチック構造体１の材質やレーザー４の照射エネルギーの大きさ等に応じて適宜選択することができる。なお、前記移動速度をコントロールすることにより、構造変化部の大きさ等をコントロールすることも可能である。

【0022】

また、構造変化部の形状（例えば、断面形状など）は特に制限されない。前記構造変化部における断面形状に係る切断面としては、レーザー４の焦点位置の移動方向（長手方向）に対して垂直な面、レーザー４の照射方向に対して垂直な面、レーザー４の照射方向に対して平行な面などの何れの面であってもよい。具体的には、前記構造変化部における断面形状としては【例えば、レーザー４の焦点位置の移動方向（長手方向）に対する垂直な面の断面における断面形状（「長手方向に対する垂直断面形状」と称する場合がある）、レーザー４の照射方向に対する垂直な面の断面における断面形状（「照射方向に対する垂直断面形状」と称する場合がある）、またはレーザー４の照射方向に対する平行な面の断面における断面形状（「照射方向に対する平行断面形状」と称する場合がある）】としては、レーザーの照射方向に対する焦点位置の移動方向に応じて、例えば、略円形状、略多角形状（例えば、略四角形状など）などが例示できる。前記略円形状としては、円形的な形状であればよく、例えば、真円形状、楕円形状などの円形状又はこれに類似する形状（卵型形状などの歪みのある楕円形状など）などが挙げ

られる。なお、略円形状における弧は波形状や鋸状などの凹凸状を有していてもよい。また、前記略多角形状としては、多角形的な形状であればよく、例えば、略四角形状、略六角形状、略八角形状などが挙げられる。前記略四角形状には、例えば、正形状、長形状、台形状、対向する辺がいずれも平行でない四角形状などの四角形状又はこれに類似する形状（歪みのある四角形状など）などが含まれる。なお、略多角形状における角は、角張っていても丸まってもよく、これらの複数の角はそれぞれ異なった形状を有していてもよい。また、略多角形状における角の角度（内角の角度）は、特に制限されず、例えば、略四角形状の場合、角のそれぞれの角度は直角であってもよく、鋭角又は鈍角であってもよい。さらにまた、略多角形状（略四角形状など）における辺は、それぞれ、直線状であってもよく、波形状や鋸歯状などの凹凸状であってもよい。

【 0 0 2 3 】

図 3 は、長手方向に対する垂直断面形状を示す概略断面図である。具体的には、図 3（a）は図 1 に係るプラスチック構造体 1 の長手方向に対する垂直断面形状を示す概略断面図であり、X-Y 平面と平行な面で切断した断面図である。図 3（a）において、構造変化部 2 の長手方向に対する垂直断面形状は、略円形状となっている。また、図 3（b）は図 2 に係るプラスチック構造体 1 1 の長手方向に対する垂直断面形状を示す概略断面図であり、Z-Y 平面と平行な面で切断した断面図である。図 3（b）において、構造変化部 2 1 の長手方向に対する垂直断面形状は、短辺と長辺とを有する略長形状となっている。

【 0 0 2 4 】

本発明では、構造変化部の長手方向に対する垂直断面形状が、略楕円形状や略長形状を有している場合、その短軸又は短辺の長さ L_S と、長軸又は長辺の長さ L_L との比は、特に制限されず、例えば、 $1 < L_L / L_S < 20$ （好ましくは $1.5 < L_L / L_S < 15$ ）程度の範囲から選択することができる。例えば、短軸又は短辺の長さ L_S が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度に対して、長軸又は長辺の長さ L_L が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。

【 0 0 2 5 】

なお、本発明では、レーザーの照射方向と垂直な方向や斜めの方向に、レーザ

一の焦点位置を移動させることにより、構造変化部において、長手方向に対する垂直断面形状や照射方向に対する平行断面形状などの断面形状を様々なものに調整することができる。

【 0 0 2 6 】

本発明では、構造変化部は、超短パルスレーザーの焦点位置又は照射位置を起点にし、照射方向側に構造が変化した構造変化部位が連続して、焦点位置の移動方向（長手方向）に向かって形成されているような状態又は形態として作製することができる。例えば、焦点位置を照射方向に垂直な方向に移動させた場合、長手方向に対する垂直断面形状が、焦点位置を起点として（すなわち、上端として）、照射方向に延びた又は拡がるような略楕円形状又は略長方形形状となり、該長手方向に対する垂直断面形状が焦点の移動方向（長手方向）に連続して形成されたような構造変化部を形成することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明では、レーザーの焦点位置を移動させることにより、構造変化部が移動方向に連続的に形成されており、焦点位置の移動方向が長手方向となっている。従って、長手方向における構造変化部の長さは、例えば、レーザーの焦点位置を移動させた移動距離に対応させて、調整することができる。例えば、レーザーの焦点位置を直線的に移動させた場合、構造変化部の焦点移動方向における長さとしては、レーザーの焦点位置を移動させた移動距離と同等又はほぼ同等にすることができる。

【 0 0 2 8 】

また、本発明では、構造変化部において、構造の変化の程度は、均一であってもよく、不均一であってもよい。従って、構造変化部は、変化した程度が均一的であるように構造が変化しているような構成であってもよく、また、構造未変化部側の端部から内部又は焦点位置若しくはその中心に向かって、変化した程度が徐々に連続的に増加するように構造が変化しているような構成であってもよい。従って、構造変化部と、構造未変化部との界面（又は境界）は、明瞭又は不明瞭となってもよい。

【 0 0 2 9 】

なお、本発明では、レーザーの焦点位置を曲線的（例えば、螺旋状に）に移動させることができ、構造変化部全体としての形状を種々のものに調整することができる。この場合、構造変化部全体としての長手方向の長さや、該長手方向に垂直な面で切断したときの断面の形状やその大きさなどは、特に制限されず、前記曲線的な移動の軌跡に対応することになる。

【 0 0 3 0 】

本発明では、1つのプラスチック構造体において、構造変化部の数は、特に制限されず、単数であってもよく、複数であってもよい。内部に複数の構造変化部を有しているプラスチック構造体では、適度な間隔を隔てて構造変化部を積層したような積層構造とすることも可能である。1つのプラスチック構造体の内部に複数の構造変化部が設けられている場合、構造変化部間の間隔は、任意に選択することができる。前記構造変化部間の間隔は、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。プラスチック構造体の内部に設けられた構造変化部間の間隔が $5\mu\text{m}$ 未満であると、構造変化部の作製時に構造変化部同士が融合して、独立した複数の構造変化部とすることができない場合がある。

【 0 0 3 1 】

本発明では、構造変化部の大きさ、形状、構造の変化の程度は、レーザーの照射時間、レーザーの焦点位置の移動方向やその速度、プラスチック構造体の材質の種類、レーザーのパルス幅の大きさや照射エネルギーの大きさ、レーザーの焦点を調整するためのレンズの開口数などにより適宜調整することができる。

【 0 0 3 2 】

構造変化部における構造の変化としては、元の構造から異なる他の構造への変化であれば特に制限されず、化学的な構造の変化であってもよく、物理的な構造の変化であってもよい。具体的には、構造の変化としては、例えば、熱溶融・冷却による構造の変化、架橋反応による構造の変化、相分離による構造の変化、分解反応による構造の変化などが挙げられる。例えば、レーザーの照射を受けてプラスチック構造体が溶融し、冷却されることにより、元の構造の状態又は形態から他の構造の状態又は形態（例えば、配向している状態から無配向の状態など）に構造が変化する変化を例示することができる。また、架橋反応により、未架橋

の状態又は形態から架橋の状態又は形態に構造が変化する変化が挙げられる。また、相分離により、混合又は溶解された状態から相分離した状態に構造が変化する変化が挙げられる。さらに、分解反応により、未分解の状態から分解された状態に構造が変化する変化であってもよい。本発明では、構造変化部における構造の変化が、架橋反応、相分離、又は分解反応による構造の変化を好適に用いることができる。

【 0 0 3 3 】

この構造の変化の種類により、構造変化部の安定性を決めることができる。例えば、構造変化部が、前記のような熱溶融・冷却により構造が変化して形成されたのであれば、ガラス転移温度が低いほど、緩和挙動により、構造の変化が起こりやすく、構造変化部の安定性が低くなる。また、架橋（又は硬化）により構造が変化して、構造変化部が形成された場合、該構造変化部の安定性は比較的高くなる。さらに、相分離により構造が変化して、構造変化部が形成された場合、該相分離メカニズム、相分離成分等に応じて適宜選択される。特に、架橋が生じた後に相分離が生じた場合、前述のように、架橋によって構造が変化しているので比較的安定であると言えるが、溶融から冷却する過程において、ある成分が凝集や偏析して相分離が生じる場合は、前記溶融から冷却される過程の状態（冷却温度、冷却速度など）に応じて不安定となる要素が内在することになる。さらにまた、分解により構造が変化して、構造変化部が形成された場合、分解生成物の安定性が構造変化部の安定性に影響を及ぼす可能性がある。

【 0 0 3 4 】

本発明では、プラスチック構造体において、構造の変化により物性が変化する。このような変化する物性は、特に制限されず、例えば、電気的特性（耐電圧、抵抗率、誘電率など）、光学的特性（着色性、光吸収性、発光性、屈折率、光線透過率、光学的角度偏差など）、機械的特性（強度、伸度、粘弾性など）、熱的特性（耐熱性など）、物理的特性（溶解度、ガス透過性、吸湿性など）などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

〔プラスチック構造体〕

プラスチック構造体の形状としては、特に制限されない。図1や2では、直方体を用いているが、如何なる形状のものであってもよい。また、その大きさも特に制限されない。

【0036】

プラスチック構造体としては、ポリマー材料（ホモポリマー、コポリマーなど）を用いることができる。より具体的には、ポリマー材料としては、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー、紫外線硬化性ポリマーなどの公知のポリマー材料を用いることができる。ポリマー材料は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0037】

本発明では、プラスチック構造体としては、単一の化学構造（モノマー単位又は繰り返し単位など）を有する高分子を含むポリマー材料（例えば、ホモポリマー、コポリマーなど）からなっているとしてもよく、複数の化学構造を有する高分子を含むポリマー材料（例えば、ポリマーアロイ、ポリマーブレンドなど）からなっているとしてもよい。また、ポリマー材料中には、他の材料（例えば、無機化合物や有機化合物、金属類、その他の添加剤など）が含まれていてもよい。このような他の材料を含んだプラスチック構造体としては、例えば、ポリマー材料中に、他の材料を分散状態で含んだ複合体や、他の材料を層状態で含んだ積層体等であってもよい。なお、添加剤としては、例えば、無機粒子（シリカなど）、有機粒子（ポリスチレンなどのポリマー微粒子など）などが挙げられる。

【0038】

前記ポリマー材料において、熱可塑性ポリマーとしては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸；ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレートなどのポリメタクリル酸エステル、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレートなどのポリアクリル酸エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸エステルから選択された少なくとも一種のアクリル系モノマー成分を少なくともモノマー成分として含むアクリル系共重合体（例えば、ブチルアクリレート及びエチルアクリレートからなる共重合体；ポリメチルメタクリレートからなるホモポリマーと、ブチルアクリレート及びエチルアクリレートから

なるコポリマーとのブロック共重合体など) などのアクリル系熱可塑性ポリマー；ポリスチレン、スチレンを少なくともモノマー成分として含む共重合体（ABS樹脂、AS樹脂など）などのスチレン系ポリマー；6-ナイロン、66-ナイロン、12-ナイロンなどのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン又はプロピレンを少なくともモノマー成分として含む共重合体などのオレフィン系ポリマー；ビスフェノールA系ポリカーボネートなどのポリカーボネート；ポリエーテルスルホン；ポリノルボルネン；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリ酢酸ビニル；ポリビニルアルコール；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィドなどの他、熱可塑性エラストマーが挙げられる。前記熱可塑性エラストマーには、例えば、アクリル系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどの各種熱可塑性エラストマーなどが含まれる。

【0039】

熱可塑性ポリマーとしては、アクリル系ポリマー、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリノルボルネンが好ましく、さらに好ましくはアクリル系ポリマー、ポリカーボネートが挙げられる。

【0040】

また、熱硬化性ポリマーとしては、例えば、熱硬化性ポリウレタン、熱硬化性ポリエステル、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。

【0041】

プラスチック構造体において、ポリマー材料の分子量（重量平均分子量など）は特に制限されない。ポリマー材料の分子量（重量平均分子量など）は、目的とするプラスチック構造体に応じて適宜選択することができる。ポリマー材料の重量平均分子量としては、例えば、10,000～500,000程度の範囲から

選択することができる。

【0042】

本発明では、プラスチック構造体としては、熱可塑性ポリマーを好適に用いることができる。熱可塑性ポリマーからなるプラスチック構造体（アモルファス・プラスチック構造体）において、その熱的特性としては、ガラス転移温度が常温以上（例えば、20℃以上）であることが望ましい。アモルファス・プラスチック構造体としては、ガラス転移温度が20～250℃（さらに好ましくは100～200℃）であることが好適である。アモルファス・プラスチック構造体のガラス転移温度が常温未満であると、形成された構造が経時によって変化し、構造が不安定となる。

【0043】

プラスチック構造体としては、特に、可視光の波長領域（例えば、400～800nm）で透明性が高いことが好ましく、例えば、該領域において、10%以上（好ましくは50%以上、さらに好ましくは85%以上）の透過率を有していることが望ましい。従って、可視光の波長領域において、著しい光吸収や散乱を起こす着色したプラスチック構造体や、散乱性粒子を多量に含むプラスチック構造体は望ましくない。なお、プラスチック構造体の透過率が10%以上であると、レーザー光の強度をサンプル中で減衰させることなく焦点を合わせることができる。また、プラスチック構造体の透過率が10%以上であると、プラスチック構造体内部の状態を視認することができるので、超短パルスレーザーの照射位置又は焦点位置や、構造の変化の度合いなどを視認することができ、プラスチック構造体への超短パルスレーザーの照射を有効に行うことができる。

【0044】

（超短パルスレーザー）

図1や2において、超短パルスレーザー4におけるパルス幅は 10^{-12} 秒以下である。本発明では、超短パルスレーザーとしては、パルス幅が 10^{-12} 秒以下であれば特に制限されず、パルス幅が 10^{-15} 秒のオーダーのパルスレーザーを好適に用いることができる。パルス幅が 10^{-15} 秒のオーダーであるパルスレーザーには、パルス幅が 1×10^{-15} 秒～ 1×10^{-12} 秒であるパルスレーザーが含

まれる。より具体的には、超短パルスレーザーとしては、パルス幅が 10×10^{-15} 秒 $\sim 500 \times 10^{-15}$ 秒（好ましくは 50×10^{-15} 秒 $\sim 300 \times 10^{-15}$ 秒）程度であるパルスレーザーが好適である。

【0045】

パルス幅が 10^{-12} 秒以下である超短パルスレーザーは、例えば、チタン・サファイア結晶を媒質とするレーザーや色素レーザーを再生・増幅して得ることができる。

【0046】

超短パルスレーザーにおいて、その波長としては、例えば、可視光の波長領域（例えば、 $400 \sim 800$ nm）であることが好ましい。また、超短パルスレーザーにおいて、その繰り返しとしては、例えば、 1 Hz ~ 80 MHz の範囲から選択することができ、通常、 10 Hz ~ 500 kHz 程度である。

【0047】

なお、超短パルスレーザーの平均出力又は照射エネルギーとしては、特に制限されず、目的とする構造変化部の大きさや変化の種類又は該変化の程度等に応じて適宜選択することができ、例えば、 500 mW 以下（例えば、 $1 \sim 500$ mW）、好ましくは $5 \sim 300$ mW、さらに好ましくは $10 \sim 100$ mW 程度の範囲から選択することができる。前述のように、プラスチック構造体は、無機ガラス材料に比べて熱伝導性やガラス転移温度が低く、無機ガラス材料と同じような励起構造を形成するのに必要な照射エネルギーとしては、無機ガラス材料に必要な照射エネルギーの $1/10 \sim 1/100$ 程度に低くすることができる。

【0048】

また、超短パルスレーザーの照射スポット径としては、特に制限されず、目的とする構造変化部の大きさやその変化の種類又は該変化の程度、レンズの大きさや開口数又は倍率などに応じて適宜選択することができ、例えば、 $0.1 \sim 10$ μ m 程度の範囲から選択することができる。

【0049】

（レンズ）

レンズ5は、レーザー4の光線の焦点を絞って合わせるために用いている。従

って、レーザーの焦点を絞って合わせる必要が無い場合は、レンズを用いる必要はない。レンズ5の開口数（NA）は、特に制限されない。レンズの開口数は、例えば、0.3～0.8程度の範囲から選択することが好ましい。レンズの開口数が大きくて焦点が絞り込まれた場合には、単位体積当たりの照射エネルギーが相対的に大きくなり、構造変化部の長手方向に対する垂直断面形状を、照射点（照射位置）又は焦点を起点にした略円形状とすることができる。なお、この場合、クラックが発生する場合がある。一方、レンズの開口数が小さくて焦点があまり絞り込まれていない場合には、単位体積当たりの照射エネルギーが相対的に小さくなり、構造変化部の長手方向に対する垂直断面形状を、照射点又は焦点を起点にし、長軸／短軸の比が大きい略楕円形状とすることができ、極端な場合は、略長形状とすることができる。このように、レーザー4の焦点の大きさ（径）又は絞り込みの度合いは、特に制限されず、レンズの開口数などに応じて適宜選択することができる。

【0050】

なお、レンズの倍率としては、特に制限されず、目的とする構造変化部の大きさやその変化の種類又は該変化の程度、超短パルスレーザーのパルス幅や照射エネルギー、レーザー4の光源とプラスチック構造体との距離などに応じて適宜選択することができる。レンズの倍率としては、例えば、3～100倍（好ましくは10～50倍）程度の範囲から選択することができる。例えば、レンズの倍率が15倍程度より低いと、構造変化部の長手方向に対する垂直断面形状を、長軸／短軸の比が大きい略楕円形状又は略長形状などにコントロールすることができ、一方、レンズの倍率が15倍程度より大きいと、前記垂直断面形状を略楕円形状などにコントロールすることができる。

【0051】

レンズの材質は、特に制限されず、無機ガラスであってもよい。なお、レンズの大きさや厚みの他、形状なども特に制限されない。

【0052】

（構造変化部の作製）

本発明では、パルス幅が 10^{-12} 秒以下の超短パルスレーザーを、その焦点を

レンズを利用して絞って合わせて、プラスチック構造体の任意の部位（又は箇所）に照射し、該超短パルスレーザーの焦点位置（又は照射位置）を移動させることにより、構造変化部をプラスチック構造体の任意の部位（特に内部の部位）に作製することができる。すなわち、超短パルスレーザーの焦点となったプラスチック構造体の部位及びその周辺部位は、大きな照射エネルギーを受けて構造が変化し、元とは異なる他の構造を有する状態又は形態となる。

【0053】

超短パルスレーザーの焦点位置の移動は、超短パルスレーザー及びレンズと、プラスチック構造体との相対位置を動かせることにより、例えば、超短パルスレーザー及びレンズ、及び／又はプラスチック構造体を移動させることにより、行うことができる。具体的には、例えば、2次元又は3次元の方向に精密に動かすことができるステージ上にプラスチック構造体（照射サンプル）を設置し、超短パルスレーザー発生装置及びレンズを前記プラスチック構造体に対して焦点が合うよう（任意の部位でよい）に固定し、前記ステージを動かして焦点位置を移動させることにより、プラスチック構造体の任意の部位に、目的とする形状の構造変化部を作製することができる。

【0054】

前記ステージの移動速度、移動方向や移動時間などをコントロールすることにより、超短パルスレーザーの照射を2又は3次元的な連続性を持って任意に行うことができる。

【0055】

このように、本発明のプラスチック構造体は、パルス幅が 10^{-12} 秒以下の超短パルスレーザーをその焦点を絞って照射して、該焦点位置を移動させるという簡単な操作により、プラスチック構造体の任意の部位（内部など）に構造が変化した部位（構造変化部）を形成することができる。しかも、超短パルスレーザーの照射エネルギーは低くてもよい。

【0056】

特に本発明では、直径又は1辺の長さが1mm以下（好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下）の極めて小さな構造変化部を精密に作製することができる。例えば、断面の

形状が略楕円形状や略長方形の構造変化部として、短軸又は短辺の長さが30 μm 以下（好ましくは10 μm 以下）の構造変化部であっても、精密に作製することができる。

【0057】

本発明では、構造変化部を有するプラスチック構造体は、そのままプラスチック部材として用いてもよく、他の部材と組み合わせて用いてもよい。構造変化部を有するプラスチック構造体は、延伸や収縮などの加工処理を行い、さらに必要に応じて後処理を行うこともできる。また、形成された構造変化部を選択的に除去して、プラスチック構造体において、構造変化部が形成されていた部位を空洞化して用いることもできる。この場合、さらに、前記空洞化したものに対して、無電解メッキ等による導電性の付与処理、親水性の付与処理、第二物質の後充填処理などの後処理を行うこともできる。このように、構造変化部を有するプラスチック構造体には、任意の加工や処理を施すことが可能である。

【0058】

本発明のプラスチック構造体は、該プラスチック構造体の任意の部位に、元のプラスチック構造体と異なる構造を有する部位（構造変化部位）が形成されているので、光導波路や光拡散・散乱路などの光機能部材、精密な空間や流路などを含むマイクロマシーンやマイクロリアクター、バイオ機器、埋め込み型人工臓器やマイクロポーラス材料などに利用することができる。

【0059】

【発明の効果】

本発明では、パルス幅が 10^{-12} 秒以下の超短パルスレーザーをその焦点を絞って照射して、該焦点位置を移動させるという簡単な操作により、プラスチック構造体の任意の部位に構造が変化した部位を形成することができる。しかも、無機ガラス材料を用いて作製した構造変化部と同等の大きさ又は変化の度合いを有する構造変化部を、無機ガラス材料の場合に照射した照射エネルギーよりもはるかに低い照射エネルギーで作製することができる。

【0060】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1)

以下の照射サンプル A (厚さ 0.8 mm の直方体) の上面から約 80 μ m の位置を焦点にして、チタン・サファイア・フェムト秒パルスレーザー装置及び対物レンズ (倍率: 10 倍) を使用して、超短パルスレーザー (照射波長: 800 nm、パルス幅: 150×10^{-15} 秒、繰り返し: 200 kHz) を、照射エネルギー: 40 mW、照射スポット径: 約 3 μ m の条件で、照射サンプル A を照射方向に垂直な方向に移動速度: 約 500 μ m/秒で移動させながら、照射サンプル A の上面側から照射したところ、照射サンプル A の内部に、超短パルスレーザーの照射を開始した焦点位置 (照射開始位置) から、照射を止めた焦点位置 (照射終了位置) にかけて、元のサンプル A とは異なる構造を有する構造変化部が形成されたプラスチック構造体を得られた。なお、前記構造変化部において、焦点位置の移動方向に対して垂直な面で切断した断面の形状は、略長形状 (長方形に近似した形状) であり、該略長形状は、短軸が約 8 μ m、長軸が約 150 μ m であった。また、該略長形状の構造変化部は、照射点又は焦点を起点に深さ方向 (照射方向) に進行したものであった。

照射サンプル A: アクリル系共重合体 [メチルメタクリレート (MMA) / ブチルアクリレート・エチルアクリレート (BA・EA) のブロック共重合体、組成比: MMA/BA・EA = 70/30 (重量平均分子量比)、ガラス転移温度: 約 -30℃ 並びに 105℃、重量平均分子量: 83,000]

【 0 0 6 2 】

(実施例 2)

倍率が 20 倍の対物レンズを用いること以外は実施例 1 と同様にして、超短パルスレーザーの照射を行ったところ、照射サンプル A の内部に、超短パルスレーザーの照射を開始した焦点位置 (照射開始位置) から、照射を止めた焦点位置 (照射終了位置) にかけて、元のサンプル A とは異なる構造を有する構造変化部が形成されたプラスチック構造体を得られた。なお、前記構造変化部において、焦

点位置の移動方向に対して垂直な面で切断した断面の形状は、略楕円形状（楕円形状に近似した形状）であり、該略楕円形状は、短軸が約 $5\ \mu\text{m}$ 、長軸が約 $40\ \mu\text{m}$ であった。また、該略楕円形状の構造変化部は、照射点又は焦点を起点に深さ方向（照射方向）に進行したものであった。

【 0 0 6 3 】

（実施例 3）

照射サンプルとして、以下の照射サンプル B（厚さ $0.5\ \text{mm}$ の直方体）を用いること以外は実施例 1 と同様にして、超短パルスレーザーの照射を行ったところ、照射サンプル B の内部に、超短パルスレーザーの照射を開始した焦点位置（照射開始位置）から、照射を止めた焦点位置（照射終了位置）にかけて、元のサンプル B とは異なる構造を有する構造変化部が形成されたプラスチック構造体を得られた。なお、前記構造変化部において、焦点位置の移動方向に対して垂直な面で切断した断面の形状は、略長形状（長方形に近似した形状）であり、該略長形状は、短軸が約 $7\ \mu\text{m}$ 、長軸が約 $120\ \mu\text{m}$ であった。また、該略長形状の構造変化部は、照射点又は焦点を起点に深さ方向（照射方向）に進行したものであった。なお、照射点又は焦点の近傍に、数点のクラックポイントが発生していた。

照射サンプル B：ポリカーボネート [ガラス転移温度：約 160°C 、重量平均分子量：約 150,000]

【 0 0 6 4 】

（比較例 1）

照射サンプルとして、以下の照射サンプル C（厚さ約 $1\ \text{mm}$ の直方体）を用いること以外は実施例 1 と同様にして、超短パルスレーザーの照射を行ったところ、照射サンプル C の内部は元の構造と同一の構造であるプラスチック構造体を得られ、照射サンプル C の内部構造に変化は見られなかった。

照射サンプル C：無機ガラス製プレパレート

【 0 0 6 5 】

（比較例 2）

照射サンプルとして前記照射サンプル C を用いるとともに、照射エネルギーを

500 mWにしたこと以外は実施例1と同様にして、超短パルスレーザーの照射を行ったところ、照射サンプルCの内部に、超短パルスレーザーの照射を開始した焦点位置（照射開始位置）から、照射を止めた焦点位置（照射終了位置）にかけて、元のサンプルCとは異なる構造を有する構造変化部が形成された無機ガラス材料が得られた。なお、前記構造変化部において、焦点位置の移動方向に対して垂直な面で切断した断面の形状は、略長形状（長方形に近似した形状）であり、該略長形状は、短軸が約8 μ m、長軸が約90 μ mであった。また、該略長形状の構造変化部は、照射点又は焦点を起点に深さ方向（照射方向）に進行したものであった。

【0066】

なお、実施例1～3及び比較例1～2では、光干渉顕微鏡（菱化システム社製）、反射型電子顕微鏡（SEM）（日立製作所社製）を用いて、プラスチック構造体の表面並びに断面の形態や形状の観察を行った。

【0067】

従って、超短パルスレーザーを利用することにより、プラスチック構造体の内部に、元のプラスチック構造体とは異なる構造を有する部位（構造変化部）を形成することができた。しかも、無機ガラスよりもはるかに低い照射エネルギーであっても、同等の大きさ又は変化の度合いを有する構造変化部を、プラスチック構造体の内部に形成することができる。さらに、構造変化部を精密に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のプラスチック構造体の一例を示す概略図である。

【図2】

本発明のプラスチック構造体の他の例を示す概略図である。

【図3】

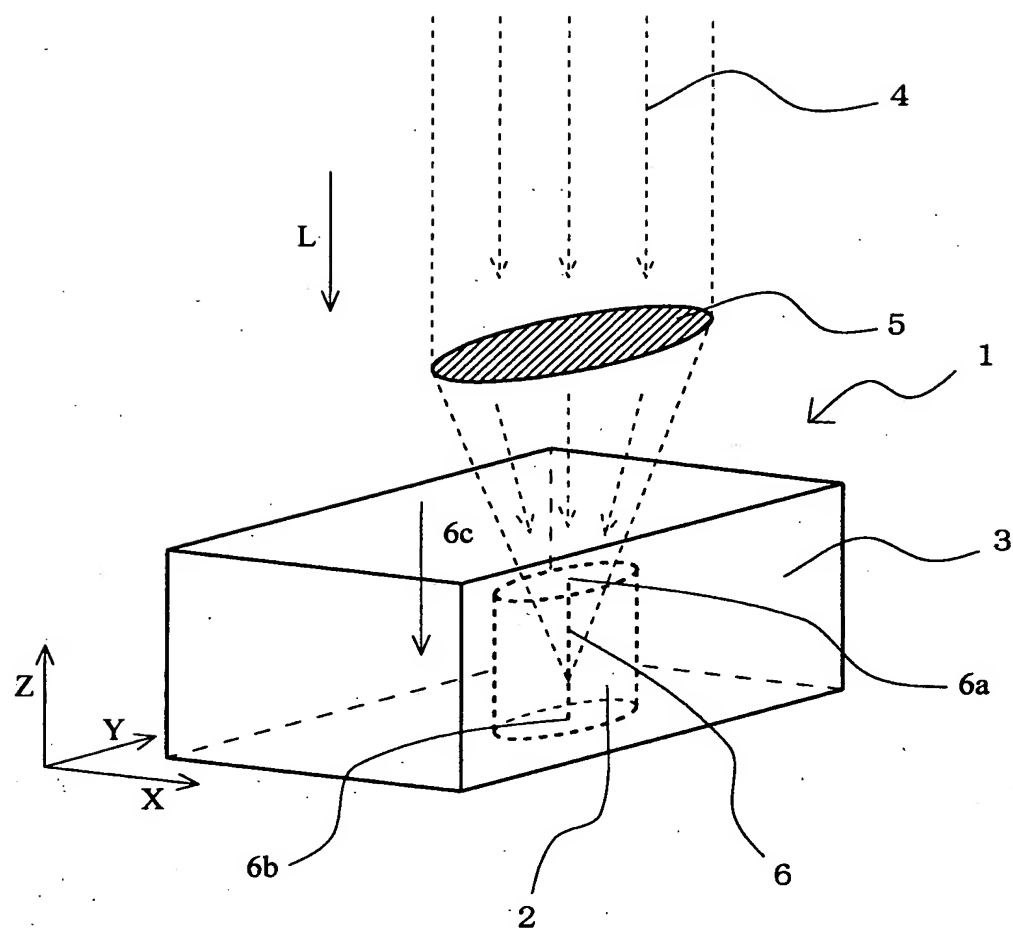
図3（a）は図1に係るプラスチック構造体1の長手方向に対する垂直断面形状を示す概略断面図であり、図3（b）は図2に係るプラスチック構造体11の長手方向に対する垂直断面形状を示す概略断面図である。

【符号の説明】

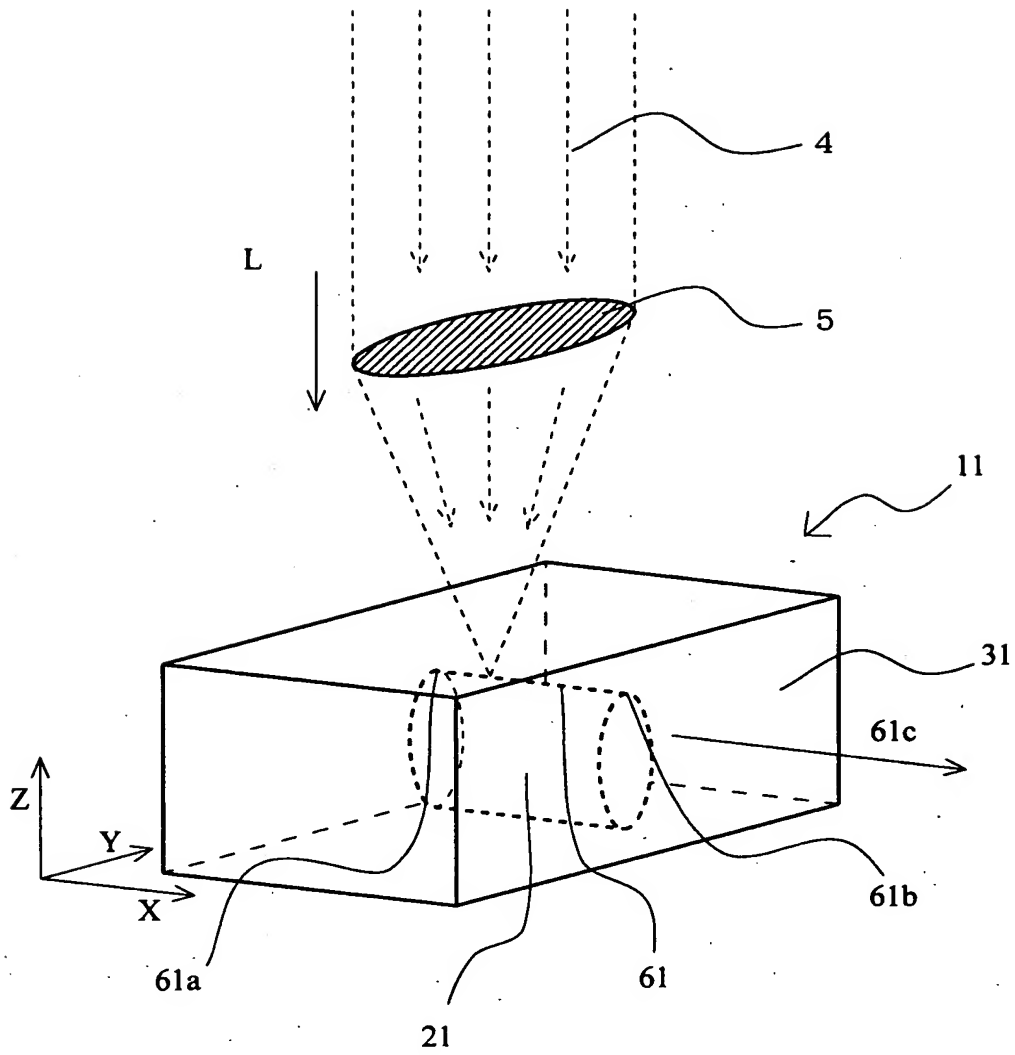
- 1, 11 プラスチック構造体
- 2, 21 構造変化部
- 3, 31 構造未変化部
- 4 パルス幅が 10^{-12} 秒以下である超短パルスレーザー
- 5 レンズ
- L レーザー 4 の照射方向
- 6, 61 レーザー 4 の焦点位置軌跡
- 6a, 61a レーザー 4 の照射開始位置
- 6b, 61b レーザー 4 の照射終了位置
- 6c, 61c レーザー 4 の焦点位置の移動方向

【書類名】 図面

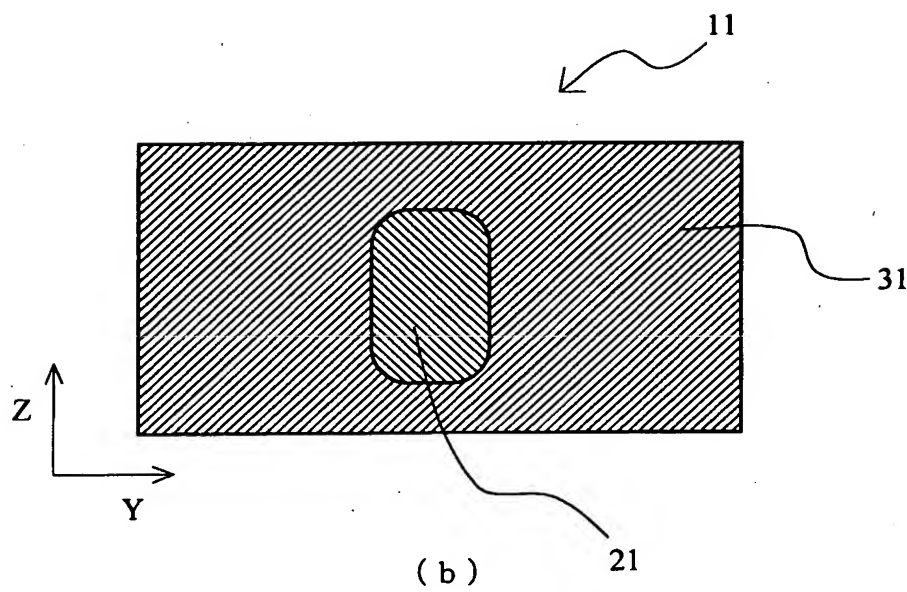
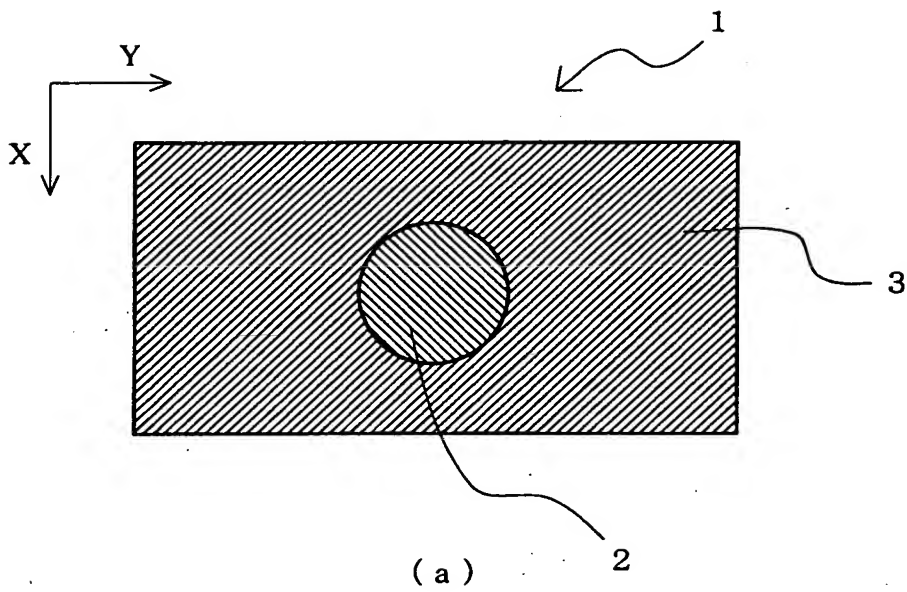
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パルス幅が 10^{-12} 秒以下である超短パルスレーザーの照射により、構造が変化した部位を有するプラスチック構造体を得る。

【解決手段】 プラスチック構造体は、パルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーの照射により、構造が変化した構造変化部を有する。前記パルス幅が 10^{-12} 秒以下のレーザーの照射エネルギーは、500 mW以下であってもよい。構造変化部をプラスチック構造体の内部に有していてもよい。構造変化部は、レーザーの照射方向と平行又は垂直な方向に沿って延びていることが好ましい。構造変化部における長手方向に対する垂直な面の断面の形状としては、略円形又は略四角形が挙げられる。構造変化部における構造の変化としては、架橋反応、相分離、又は分解反応による構造の変化などが挙げられる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名 日東電工株式会社